

UNIDADE 6 Defeitos do Sólido Cristalino

1. Em condições de equilíbrio, qual é o número de lacunas em 1 m^3 de cobre a 1000°C ?

- Dados:
- N : número de átomos por unidade de volume
 - N_L : número de lacunas por unidade de volume
 - T : temperatura (em Kelvin)
 - N_A : número de Avogadro = $6,02 \times 10^{23}$ átomos/mol
 - massa atômica do Cu: $63,5 \text{ g/mol}$
 - densidade do Cu (a 1000°C): $8,4 \text{ g/cm}^3$
 - energia de ativação para formação de uma lacuna: $Q_L = 0,9 \text{ eV/átomo de Cu}$
 - constante de Boltzmann: $k = 8,614 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$

Equações:

$$N_L = N e^{\left(-\frac{Q_L}{kT}\right)} \qquad N = \frac{N_A \rho}{A_{Cu}}$$

2. Considere que a densidade teórica do alumínio (que tem estrutura cristalina CFC) é igual a $2,700 \text{ g/cm}^3$. O parâmetro de rede da célula unitária é igual a $0,4049 \text{ nm}$ e a massa atômica do alumínio é $26,98 \text{ g/mol}$. Para um monocristal de alumínio, a densidade experimental é $2,697 \text{ g/cm}^3$. Comparando esse valor com a densidade teórica, verifique se há uma discrepância de valores devido à presença de lacunas. Caso haja, quantas lacunas existem por cm^3 no monocristal de alumínio e qual é a fração dos átomos que estão “faltando”?

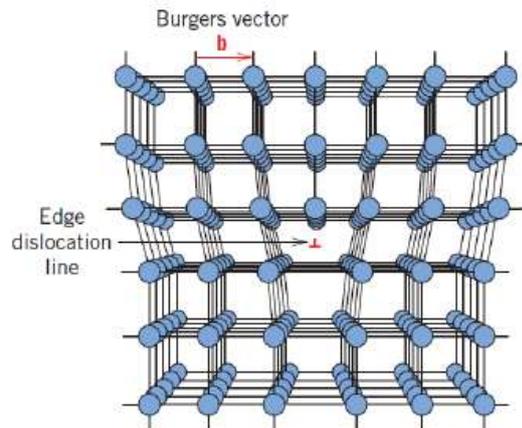
3. Calcule a composição, **em porcentagem de massa** e **em porcentagem atômica**, de uma liga fabricada com $218,0 \text{ kg}$ de Ti, $14,6 \text{ kg}$ de Al e $9,7 \text{ kg}$ de V.

- Dados:
- Massa atômica do Ti : $47,88 \text{ g/mol}$
 - Massa atômica do Al : $26,98 \text{ g/mol}$

4. O número de lacunas de equilíbrio do alumínio a 500°C é $7,57 \times 10^{23} \text{ lacunas/m}^3$. Calcule a energia de ativação para formação de uma lacuna no alumínio nessa temperatura.

- Dados:
- Massa atômica do Al : $26,98 \text{ g/mol}$
 - Densidade do Alumínio a 500°C : $2,62 \text{ g/cm}^3$
 - constante de Boltzmann: $k = 8,614 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$

5. Considere a discordância em cunha conforme a figura ao lado; Explique por que a parte de cima, onde está o plano extra, está submetida a uma tensão de compressão, e a parte de baixo, a uma tensão de tração.



6. A energia por unidade de comprimento U , associada a uma discordância em cunha pode ser estimada através da expressão $U = 0,5 Gb^2$, onde b é o comprimento do vetor de Burgers e G é o módulo de cisalhamento. Tomando os dados abaixo, estime o valor da dessa energia para a prata.

- Dados:
- A estrutura cristalina da prata é CFC.
 - O parâmetro de rede é igual a $0,4090 \text{ nm}$
 - O vetor de Burgers b é paralelo à direção $[110]$
 - O módulo de cisalhamento da prata vale $G=28,8 \text{ GPa}$.

7. Átomos de impurezas podem ocupar interstícios existentes no meio das arestas das células unitárias, tanto na estrutura CCC como na CFC. Calcule, para cada estrutura, o raio r do átomo do maior soluto intersticial que se encaixa nestes sítios em função do raio atômico R do solvente.

8. Uma liga metálica comercial foi produzida com dois metais, A e B. Sabendo-se que a densidade da liga é igual a $1,80 \text{ g/cm}^3$, calcule o valor da concentração de elemento A nessa liga (em porcentagem mássica). São dados os valores das densidades e das massas molares dos elementos A e B.

	Elemento A	Elemento B
Densidade (g/cm^3)	2,71	1,74
Massa Molar (g)	26,98	24,31

Nessa liga, qual dos dois elementos é o solvente, e qual é o soluto ?

GABARITO

UNIDADE 6 Defeitos do Sólido Cristalino

1. Em condições de equilíbrio, qual é o número de lacunas em 1 m^3 de cobre a 1000°C ?

- Dados:
- N : número de átomos por unidade de volume
 - N_L : número de lacunas por unidade de volume
 - T : temperatura (em Kelvin)
 - N_A : número de Avogadro = $6,022 \times 10^{23}$ átomos/mol
 - massa atômica do Cu: $63,5 \text{ g/mol}$
 - densidade do Cu (a 1000°C): $8,4 \text{ g/cm}^3$
 - energia de ativação para formação de uma lacuna: $Q_L = 0,9 \text{ eV/átomo de Cu}$
 - constante de Boltzmann: $k = 8,614 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$

Equações:

$$N_L = N e^{\left(-\frac{Q_L}{kT}\right)} \qquad N = \frac{N_A \rho}{A_{Cu}}$$

O número de átomos por unidade de volume N é o número de átomos que teoricamente ocupa as posições do reticulado cristalino – em outras palavras, é o número total, teórico, de posições do reticulado.

$$N = \frac{N_A \rho}{A_{Cu}}$$

$$N = \frac{(6,022 \times 10^{23} \frac{\text{átomos}}{\text{mol}}) \times (8,4 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}) \times (10^6 \frac{\text{cm}^3}{\text{m}^3})}{63,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 7,97 \times 10^{28} \text{ átomos/m}^3$$

Tendo calculado o valor de N , basta empregar a equação que calcula o número de lacunas (N_L):

$$N_L = N e^{\left(-\frac{Q_L}{kT}\right)}$$

$$N_L = 7,97 \times 10^{28} e^{\left(-\frac{0,9}{8,614 \times 10^{-5} \times 1273}\right)} = 2,922 \times 10^{25} \text{ lacunas/m}^3$$

2. Considere que a densidade teórica do alumínio (que tem estrutura cristalina CFC) é igual a $2,700 \text{ g/cm}^3$. O parâmetro de rede da célula unitária é igual a $0,4049 \text{ nm}$ e a massa atômica do alumínio é $26,98 \text{ g/mol}$. Para um monocristal de alumínio, a densidade experimental é $2,697 \text{ g/cm}^3$. Calcule o número de átomos por volume que existe no monocristal real de alumínio, e calcule quantas lacunas existem por cm^3 no monocristal real. Calcule qual é a fração dos átomos que estão “faltando” no monocristal real em relação ao monocristal teórico.

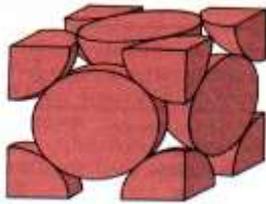
Aplicando a mesma fórmula dada no exercício 1, podemos calcular o número de átomos por volume no caso do monocristal real (usando o dado da densidade experimental):

$$N_{\text{experimental}} = \frac{N_A \times \rho_{\text{experimental}}}{A_{\text{Al}}} = \frac{6,022 \times 10^{23} \times 2,697}{26,98}$$

$$= 6,0198 \times 10^{22} \text{ átomos/cm}^3$$

Aplicando a mesma fórmula dada no exercício 1, podemos calcular o número de átomos por volume no caso do monocristal real (usando o dado da densidade experimental):

O número de átomos teórico por volume de cela unitária numa estrutura CFC é dado pela equação abaixo.



Número de átomos por cela unitária : 4

$$\text{Volume da cela unitária} = a^3 = (0,4049)^3 \text{ nm}^3$$

$$N_{\text{teórico}} = \frac{4}{(0,4049)^3 \times (10^{-7})^3} = 6,0258 \times 10^{22} \text{ átomos/cm}^3$$

Os cálculos mostram que $N_{\text{teórico}} \neq N_{\text{experimental}}$. A diferença entre esses números é o número de lacunas por volume no monocristal real.

$$N_{\text{lacunas}} = N_{\text{teórico}} - N_{\text{experimental}} = (6,0258 \times 10^{22}) - (6,0198 \times 10^{22})$$

$$\approx 6,0 \times 10^{19} \text{ lacunas/cm}^3$$

Considerando o número teórico de átomos como sendo 100%, existe uma porcentagem de aproximadamente 0,1% de lacunas no alumínio nas condições mencionadas no exercício → em torno de uma lacuna para cada 1000 posições do reticulado.

3. Calcule a composição, **em porcentagem de massa e em porcentagem atômica**, de uma liga fabricada com 218,0 kg de Ti, 14,6 kg de Al e 9,7 kg de V.

- Dados:
- Massa atômica do Ti : 47,88 g/mol
 - Massa atômica do Al : 26,98 g/mol

Porcentagens em MASSA		
elemento	massa	%
Ti	218,0	90,0
Al	14,6	6,0
V	9,7	4,0
Total (g)	242,3	100,0

Porcentagens ATÔMICAS				
elemento	massa	massa atômica	mols	%
Ti	218,0	47,88	4,55	86,2
Al	14,6	26,98	0,54	10,2
V	9,7	50,94	0,19	3,6
		Total (moles)	5,28	100,0

4. O número de lacunas de equilíbrio do alumínio a 500°C é $7,57 \times 10^{23}$ lacunas/m³. Calcule a energia de ativação para formação de uma lacuna no alumínio nessa temperatura.

- Dados:
- Massa atômica do Al : 26,98 g/mol
 - Densidade do Alumínio a 500°C : 2,62 g/cm³
 - constante de Boltzmann: $k = 8,614 \times 10^{-5}$ eV/K

A equação a ser empregada é a mesma já mencionada anteriormente:

$$N_L = N e^{\left(-\frac{Q_L}{kT}\right)}$$

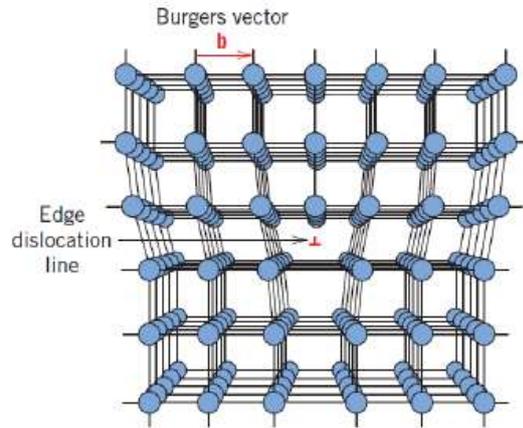
O número teórico de átomos por unidade de volume **N** foi calculado no exercício 2 desta lista. Substituindo-se os valores na equação, temos:

$$7,57 \times 10^{23} = 6,0258 \times 10^{28} e^{\left(-\frac{Q_L}{8,614 \times 10^{-5} \times 773}\right)}$$

$$\ln\left(\frac{7,57 \times 10^{23}}{6,0258 \times 10^{28}}\right) = -\frac{Q_L}{8,614 \times 10^{-5} \times 773}$$

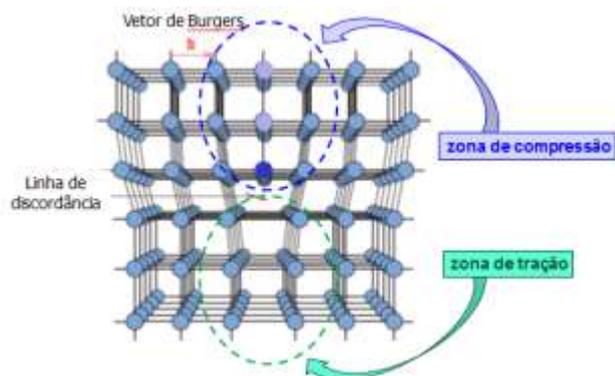
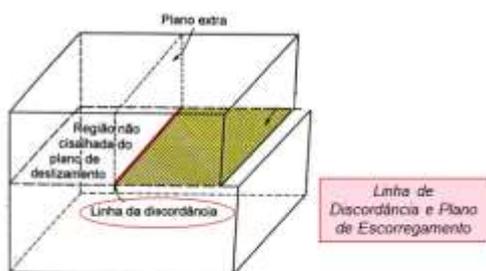
$$Q_L = -\ln\left(\frac{7,57 \times 10^{23}}{6,0258 \times 10^{28}}\right) \times 8,614 \times 10^{-5} \times 773 = 0,751 \text{ eV/átomo}$$

5. Considere a discordância em cunha conforme a figura ao lado; Explique por que a parte de cima, onde está o plano extra, está submetida a uma tensão de compressão, e a parte de baixo, a uma tensão de tração.



A discordância da figura é representada pela inserção de um plano extra na rede cristalina. Na figura, no espaço abaixo do plano de escorregamento (também chamado de plano de deslizamento) estão representados seis planos cristalinos, enquanto que na parte acima desse mesmo plano estão representados sete planos. Um desses planos é justamente o “plano extra” que configura a existência da discordância em cunha: esse plano “empurra” os planos vizinhos, de modo que estes ficam mais “apertados” no espaço em que, abaixo da linha de discordância, existe um plano a menos. Assim, os planos na parte de acima da linha de discordância encontram-se sob tensão de compressão.

Já os planos da parte de baixo estão sendo “puxados” lateralmente pela parte do cristal localizada acima da linha de discordância, uma vez que os planos foram empurrados para os lados para inserção do “plano extra”. Desta forma, estabelece-se nessa região uma tensão de tração.



6. A energia por unidade de comprimento U , associada a uma discordância em cunha pode ser estimada através da expressão $U = 0,5 Gb^2$, onde b é o comprimento do vetor de Burgers e G é o módulo de cisalhamento. Tomando os dados abaixo, estime o valor da dessa energia para a prata.

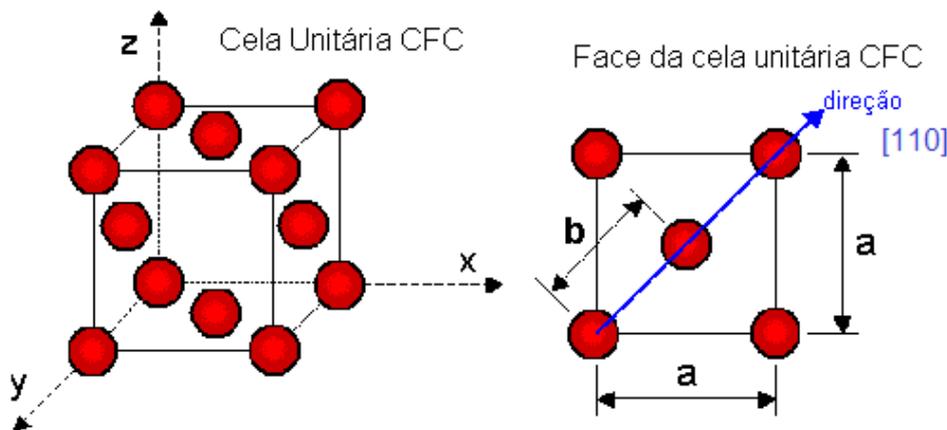
- Dados:
- A estrutura cristalina da prata é CFC.
 - O parâmetro de rede é igual a 0,4090 nm
 - O vetor de Burgers b é paralelo à direção [110]
 - O módulo de cisalhamento da prata vale $G=28,8$ GPa.

A resolução dessa questão envolve o cálculo da magnitude do vetor de Burgers b .

Esse valor pode ser obtido através do cálculo da distância entre pontos adjacentes do reticulado cristalino na direção de b .

A direção de b é dada no enunciado: [110]. Também é dado no enunciado que o sistema cristalino da prata é o CFC.

Ora, num sistema CFC, a direção [110] é a diagonal das faces, conforme indicado na figura abaixo. A magnitude do vetor de Burgers b é dada, portanto, pela metade da diagonal da face do cubo → não esquecer, o que é necessário calcular é a distância entre pontos adjacentes do reticulado cristalino na direção de b



Observação:
não estão representados os átomos em duas das faces do cubo à esquerda para facilitar a visualização da estrutura CFC.

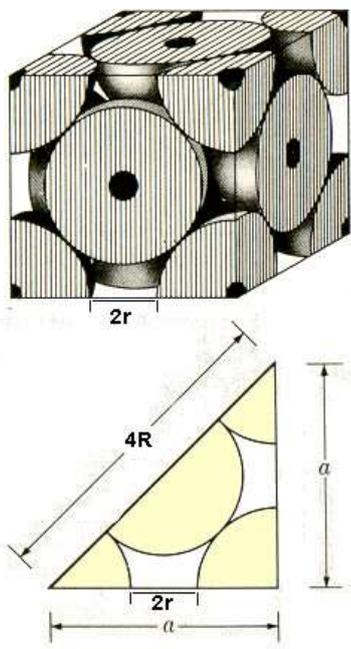
O comprimento do vetor de Burgers é a metade da diagonal da face:

$$b = \frac{a\sqrt{2}}{2} = \frac{0,4090\sqrt{2}}{2} = 0,289 \text{ nm}$$

A energia por unidade de comprimento U então vale:

$$U = \frac{1}{2} Gb^2 = \frac{1}{2} \times 28,8 \times 10^9 \times (0,289 \times 10^{-9})^2 = 1,20 \times 10^{-9} \text{ J m}^{-1}$$

7. Átomos de impurezas podem ocupar interstícios existentes no meio das arestas das células unitárias, tanto na estrutura CCC como na CFC. Calcule, para cada estrutura, o raio r do átomo do maior soluto intersticial que se encaixa nestes sítios em função do raio atômico R do solvente.



Para o caso da estrutura CFC:

$$a_{CFC} = \frac{4R}{\sqrt{2}}$$

$$a_{CFC} = 2R + 2r$$

assim : $r = \frac{a_{CFC} - 2R}{2}$

$$r = \frac{2R}{\sqrt{2}} - R$$

$r = 0,4142R$

Para o caso da estrutura CCC:

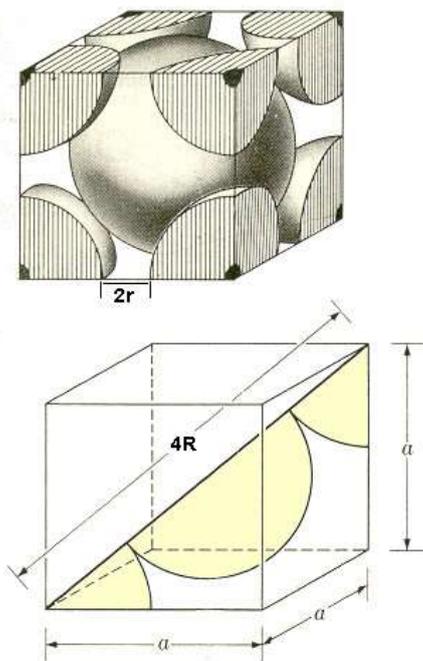
$$a_{CCC} = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$

$$a_{CCC} = 2R + 2r$$

assim : $r = \frac{a_{CCC} - 2R}{2}$

$$r = \frac{2R}{\sqrt{3}} - R$$

$r = 0,1547R$



8. Uma liga metálica comercial foi produzida com dois metais, A e B. Sabendo-se que a densidade da liga é igual a $1,80 \text{ g/cm}^3$, calcule o valor da concentração de elemento A nessa liga (em percentagem mássica). São dados os valores das densidades e das massas molares dos elementos A e B.

	Elemento A	Elemento B
Densidade (g/cm^3)	1,74	2,71
Massa Molar (g)	24,31	26,98

Nessa liga, qual dos dois elementos é o solvente, e qual é o soluto ?

Para o cálculo solicitado no exercício, as massas molares não serão necessárias – apenas as densidades serão utilizadas para o cálculo da concentração do elemento A na liga.

Para esse cálculo será utilizada a equação :

$$\rho_{\text{liga}} = \frac{100}{\left(\frac{C_A}{\rho_A} + \frac{C_B}{\rho_B}\right)}$$

onde:

ρ_{liga} , ρ_A e ρ_B são, respectivamente, as densidades da liga, do metal A e do metal B;

C_A e C_B são as concentrações (em percentagem mássica) dos metais A e B na liga.

Como a liga contém apenas dois elementos, a soma de suas concentrações mássicas, dada em percentagem, deve ser igual a 100.

Assim, a equação pode ser escrita:

$$\rho_{\text{liga}} = \frac{100}{\left(\frac{C_A}{\rho_A} + \frac{100 - C_A}{\rho_B}\right)}$$

Essa equação contém apenas uma variável – C_A – que, portanto, pode ser calculada pela equação a seguir:

$$C_A = \frac{100 \times \rho_A \times (\rho_B - \rho_{\text{liga}})}{\rho_{\text{liga}} \times (\rho_B - \rho_A)}$$

$$C_A = \frac{100 \times 1,74 \times (2,71 - 1,80)}{1,80 \times (2,71 - 1,74)} = 90,7\%$$

Dessa forma, **o elemento A é o solvente**, e o elemento B é o soluto.

Aliás, para responder essa pergunta, nem seria necessário fazer qualquer conta, bastaria o bom senso:

- sendo as densidades dos dois elementos bastante distintas,
- e sendo o valor da densidade da liga próximo do valor da densidade do elemento A,

seria lógico dizer que ele seria o solvente...